

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1004738

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1004738

22 Ingediend: 10.12.96

51 Int.Cl.⁸
C08B37/18, B01F17/44, C08B37/00

41 Ingeschreven:
11.06.98

47 Dagtekening:
11.06.98

45 Uitgegeven:
03.08.98 I.E. 98/08

73 Octrooihouder(s):
Coöperatie Cosun U.A. te Roosendaal.

72 Uitvinder(s):
Hendrika Cornelia Kuzee te Oost Souburg
Mariette Ellen Boukje Bolkenbaas te Oosterland
Henricus Wilhelmus Carolina Raaymakers te
Rosmalen

74 Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

54 Fructaan-polycarbonzuur.

57 Fructaan-polycarbonzuren en zouten daarvan, waarin per 3 hydroxy-methyl(een)groepen van het fructaan er ten minste 0,05 in een carboxylgroep is omgezet en per 3 hydroxylgroepen er ten minste 0,1 in een carboxy-methoxygroep is omgezet, hebben een verbeterde werking als kristalgroei remmend, calcium bindend en/of dispergerend middel. De fructaanpolycarbonzuren kunnen worden bereid doordat men een fructaan oxideert en het oxidatieproduct vervolgens carboxy-methyleert, dan wel eerste carboxymethyleert en vervolgens oxideert.

NL C 1004738

D inhoud van dit octrooi komt overeen met d oorspronk lijk ingediend beschrijving met conclusie(s) en
ev ntuele t k ningen.

Fructaan-polycarbonzuur

De uitvinding heeft betrekking op fructaan-polycarbonzuren.

Uit WO 91/17189 zijn fructaan-polycarbonzuren bekend in de vorm van polycarboxy-inuline, ook wel aangeduid als dicarboxy-inuline (DCI). In DCI is de C3-C4-binding
 5 van de geoxideerde anhydrofructose-eenheid verbroken onder vorming van eenheden met de formule: $[\text{HOCH}_2\text{-CH}(\text{COOH})\text{-O-C}(\text{COOH})\text{-CH}_2\text{-O}]_n$. DCI wordt volgens WO 91/17189 verkregen door oxidatie van inuline met een hypohalogeniet. DCI met een substitutiegraad (DS: aantal carboxylgroepen per monosacharide-eenheid) in de orde van 1-2 heeft een goed calcium-bindend vermogen.

10 Volgens WO 94/21690 kan men DCI bereiden door oxidatie van inuline met waterstofperoxide in aanwezigheid van een halogenide-zout en/of een overgangsmetaalzout. Volgens *Starch/Stärke* 41, 348 (1989) kan men DCI bereiden door behandeling met perijodaat, gevolgd door behandeling met chloriet.

Uit WO 95/07303 is een werkwijze voor de oxidatie van inuline bekend, waarbij
 15 hoofdzakelijk de primaire hydroxylgroep wordt geoxideerd tot een carboxylgroep met hypohalogeniet in aanwezigheid van een di-tert-alkylnitroxyl zoals TEMPO (tetramethylpiperidine-1-oxyl).

Carboxymethylinuline met een DS van 0,15-2,5 is bekend uit WO 95/15984 en uit het artikel van Verraest et al in *JAOCS*, 73 (1996) blz. 55-62. Het wordt bereid door reactie
 20 van een geconcentreerde oplossing van inuline met natrium-chlooracetaat bij verhoogde temperatuur. Carboxymethylinuline (CMI) heeft gunstige eigenschappen als remmer van de kristallisatie van calciumcarbonaat.

Gevonden is nu dat een fructaan-polycarbonzuur, dat zowel door oxidatie verkregen carboxylgroepen, waarvan het koolstofatoom deel uitmaakt van de anhydrofructose-
 25 eenheden, als carboxymethylgroepen bevat, verbeterde eigenschappen heeft wat betreft calcium bindend vermogen, calciumcarbonaat dispergerend vermogen en kristalgroei remmend vermogen, welke verbeteringen uitstijgen boven hetgeen van een combinatie van dicarboxy-inuline en carboxymethylinuline mocht worden verwacht.

Het fructaan-polycarbonzuur volgens de uitvinding, of zout daarvan, heeft een sub-
 30 stitutiegraad voor door oxidatie verkregen carboxylgroepen van ten minste 0,05 per oorspronkelijke anhydrofructose-eenheid en een substitutiegraad voor carboxymethyl-

1 0 0 4 7 3 8

groepen van ten minste 0,1 per anhydrofructose-eenheid. De door oxidatie verkregen carboxylgroepen kunnen zijn verkregen door oxidatie van de vicinale hydroxymethyleengroepen op posities 3 en 4 van de anhydrofructose-eenheid en/of door oxidatie van de hydroxymethylgroep op positie 6. De carboxymethylgroepen kunnen zijn verkregen door carboxymethylering van een van de drie hydroxylgroepen van de anhydrofructose-eenheid. Anders uitgedrukt is van het fructaanpolycarbonzuur derhalve per 3 hydroxymethyl(een)groepen van het fructaan er ten minste 0,05 (door oxidatie) in een carboxylgroep omgezet en is per 3 hydroxylgroepen er ten minste 0,1 (door carboxymethylering) in een carboxymethoxygroep omgezet. Bij voorkeur is het aantal hydroxymethyl(een)groepen dat in een carboxylgroep is omgezet ten minste 0,2 en in het bijzonder ten minste 0,3 per 3, oplopend tot maximaal 3, in het bijzonder maximaal 2 per 3. Bij voorkeur is het aantal hydroxylgroepen dat in carboxymethoxygroepen is omgezet ten minste 0,3, in het bijzonder ten minste 0,5, oplopend tot 2, in het bijzonder tot 1,6. Bij voorkeur bedraagt de totale substitutiegraad (DS) aan carboxylgroepen 0,8–3,0, in het bijzonder 1,0–2,5. Verder heeft het de voorkeur dat in carboxylgroepen omgezette hydroxymethyl(een)groepen en in carboxymethoxygroepen omgezette hydroxylgroepen zich in hetzelfde molecuul bevinden.

Onder fructanen worden hier alle oligo- en polysachariden verstaan die een meerderheid aan anhydrofructose-eenheden hebben. De fructanen kunnen een polydisperse ketenlengteverdeling hebben en kunnen al dan niet vertakt zijn. Bij voorkeur bevat het fructaan voornamelijk β -2,1-bindingen zoals in inuline. De fructanen omvatten zowel direct uit plantaardige of andere bron verkregen producten, als wel de producten waarbij door fractionering, enzymatische synthese of hydrolyse de gemiddelde ketenlengte is gewijzigd (verhoogd of verlaagd). De fructanen hebben een gemiddelde ketenlengte (= polymerisatiegraad, DP) van ten minste 3, oplopend tot circa 60. Bij voorkeur bedraagt de gemiddelde ketenlengte ten minste 6, in het bijzonder ten minste 10 monosacharide-eenheden. In het bijzonder is het fructaan inuline (β -2,1-fructaan) of een gemodificeerd inuline. Inuline kan worden verkregen uit bijvoorbeeld cichorci, dahlia en aardpeer, of genetische gewijzigde gewassen zoals suikerbiet.

Fructanen die volgens de uitvinding als basis voor de fructaanpolycarbonzuren kunnen dienen zijn, naast de natuurlijke en industriële basispolysachariden bij voorbeeld hydrolysaten, d.w.z. fructaanderivaten met verkorte keten, en gefractioneerde producten met gewijzigde ketenlengte, in het bijzonder met een gemiddelde ketenlengte van ten minste

1 0 0 4 7 3 8

10. Fractionering van fructanen zoals inuline kan worden bewerkstelligd door bij voorbeeld koelkristallisatie (zie WO 96/01849), kolomchromat grafische scheiding of membraanfiltratie (zie EP-A-440074 en EP-A-627490) of selectieve precipitatie met een alcohol. Ook andere fructanen, zoals kortketenig fructanen die bij voorbeeld zijn
 5 verkregen bij kristallisatie, fructanen waaruit mono- en disachariden zij verwijderd en fructanen waarvan de ketenlengte enzymatisch is verlengd, kunnen in fructaanpoly-carbonzuren worden omgezet. Ook gereduceerde fructanen komen in aanmerking. Gereduceerde fructanen zijn fructanen waarvan reducerende eindstandige groepen (gewoonlijk fructose-groepen) zijn gereduceerd, bij voorbeeld met natriumboorhydride
 10 of met waterstof in aanwezigheid van een overgangsmetaalkatalysator.

De fructaanpolycarbonzuren volgens de uitvinding kunnen worden bereid door oxidatie van het fructaan op op zichzelf bekende wijze, gevolgd door carboxymethylering op op zichzelf bekende wijze, dan wel door de omgekeerde volgorde van bewerkingen. De carboxymethylering kan bij voorbeeld worden uitgevoerd met natrium-monochloor-
 15 acetaat in water bij pH 10-13, of met een ander halogeenaanzijnzuurderivaat. De oxidatie kan op verschillende manieren worden uitgevoerd, bij voorbeeld met hypohalogeniet, met perjodaat/chloriet of met waterstofperoxide, wat telkens hoofdzakelijk leidt tot dicarboxygroepen (C3-C4-splitsing), dan wel met hypochloriet/TEMPO, wat leidt tot monocarboxygroepen (C6-oxidatie), zoals beschreven in de eerder genoemde publicaties.

Indien het fructaan eerst wordt gecarboxymethyleerd, wordt hierbij bij voorkeur een DS van niet meer dan 1,2 bewerkstelligd, zodat er voldoende aangrijpingsplaatsen voor de daaropvolgende C3-C4-oxidatie overblijven. In geval van daaropvolgende C6-oxidatie kan de carboxymethylering ook verder worden doorgevoerd, bij voorbeeld tot een DS van 2,0. Het heeft de voorkeur het fructaan eerst te oxideren tot een DS van ten minste
 20 0,2, bij voorbeeld tot een DS van 0,5-1,0 (25-50% oxidatie in geval van C3-C4-oxidatie). Daaropvolgend kan het geoxideerde product worden gecarboxymethyleerd, bij voorbeeld tot een DS van 0,5-1,6. Eventueel wordt de bij oxidatie verkregen oplossing geconcentreerd, zodat de doelmatigheid van de carboxymethylering wordt verhoogd. Het is vaak gunstig uit te gaan van een fructaan waaruit eventuele reducerende eenheden
 25 door behandeling met een reductiemiddel zoals natriumboorhydride of waterstof in combinatie met een overgangsmetaalkatalysator zijn verwijderd. Een voordelige volgorde van behandeling is dan reductie - oxidatie - carboxymethylering - zuivering.

De fructaanpolycarbonzuren volgens de uitvinding hebben een uitstekende combinatie van calcium bindende, calciumcarbonaat dispergerende en kristalgroei remmende eigenschappen, zoals wordt geïllustreerd in de voorbeelden. Daardoor zijn deze nieuwe stoffen bij uitstek geschikt als multifunctioneel bestanddeel van reinigingsmiddelen. Daarnaast
 5 kunnen deze fructaanpolycarbonzuren worden gebruikt als hulpstof in waterbehandelingsmiddelen, textielbehandelingsmiddelen, bij de papierfabricage, in lijmen en bij de verwijdering van zware metalen uit bodem, slib of anderssoortige sedimenten.

Voorbeelden

Algemeen

10 Bepaling calcium bindend vermogen (CBV):

Van standaardoplossingen 10^{-3} en 10^{-5} M Ca^{2+} (met $5 \cdot 10^{-3}$ N NaCl) wordt de potentiaal bepaald met een calcium-selectieve elektrode. Aan 150 ml 10^{-3} M Ca^{2+} (+ $5 \cdot 10^{-3}$ N NaCl) meetoplossing wordt een zodanige hoeveelheid polycarbonzuur toegevoegd dat de concentratie afneemt tot 10^{-5} M. Indien x het benodigd aantal gram polycarbonzuur
 15 is, dan is:

$$\text{CBV} = \{1000 \cdot (10^{-3} - 10^{-5})\} / (1000 \cdot x / 150) \text{ in mmol Ca per g polycarbonzuur.}$$

Bepaling calciumcarbonaat dispergerend vermogen (CCDV):

Een hoeveelheid van ± 1 g polycarbonzuur wordt nauwkeurig afgewogen en met gedemineraliseerd water aangevuld tot 100,0 g. Hieraan wordt 10,0 ml 10% m/v Na_2CO_3
 20 toegevoegd en in de oplossing wordt een spectrofotometrische dompelcel geplaatst. Wanneer de transmissie van de oplossing bij 700 nm een constante waarde heeft, wordt aan de geroerde oplossing (300 rpm) in stapjes van 0,25 of 0,50 ml calciumacetaat (0,25 M) toegevoegd. Uit de titratiecurve wordt het buigpunt bepaald (het punt waarbij de eerste troebeling optreedt). Indien bij het buigpunt x ml Ca-acetaat is verbruikt, dan is:

$$\text{CCDV} = (x \cdot 0,25 \cdot 100,08) / (\text{ingewogen polycarbonzuur in g})$$

Bepaling kristalgroei remmend vermogen (KRV) op calciumcarbonaat:

100 ml 0,02 M K_2CO_3 , 100 ml 0,02 M CaCl_2 en 2,0 ml 1000 ppm polycarbonzuur worden bij elkaar gevoegd. De concentratie polycarbonzuur is 10 ppm. De oplossing wordt minimaal 60 minuten met een magneetroerder geroerd (800 rpm) bij een constante
 30 temperatuur van 20°C. De deeltjesgrootte in de oplossing wordt met een Malvern-

1 0 0 4 7 3 8

deeltjesgrootte-meter bepaald (tweemaal per oplossing; twee oplossingen, dus 4 meetwaarden). De gemiddelde deeltjesgrootte D_i wordt vergeleken met de gemiddelde deeltjesgrootte D_0 van een oplossing zonder polycarbonzuur. $KRV = D_0/D_i$.

Bepaling carboxylgehalte:

- 5 Het carboxylgehalte wordt bepaald aan de hand van het natriumgehalte van het gezuiverde eindproduct.

Voorbeeld 1

Bereiding gecarboxymethyleerd DCI:

10 Een hoeveelheid van 210,0 g inuline (standaard, cichorei, gem. DP 10, samenstelling zie tabel 3, droge-stofgehalte 95 gew.%, 1,2 mol) werd opgelost in 667 ml water met daarin 0,02 M NaBr. Hieraan werd bij kamertemperatuur in 2 uur 800,8 g natriumhypochloriet (1,85 mmol NaOCl/g: 1,48 mol = 0,41 eq.) toegevoegd. Na 24 uur reageren bij $< 25^\circ\text{C}$ en pH 10,5 (pH-stat, 4,0 N NaOH) bedroeg het loogverbruik 1040 mmol en werd geen hypochloriet meer aangetoond. De oplossing werd gezuiverd met behulp van

15 de P1-electrodialyse Aqualizer van E.I.V.S. Corning (30V, 20–60 min, elektrolyt- en zoutcompartiment 1% NaCl). De gezuiverde oplossing werd drooggedampt en in een vacuümstoof bij 70°C nagedroogd. Opbrengst 240,3 g; $DS_{\text{COOH}} = 0,66$ (oxidatiegraad: 33%; rendement t.o.v. hypochloriet: 81%).

20 Aan een oplossing van 40 g (215 mmol) van het aldus verkregen DCI in 133 ml water (= 30% m/v) werden natriummonochlooracetaat (NaMCA) (16,3 g, 14 mmol) en natriumhydroxide (6,1 = 150 mmol) als droge stof toegevoegd (droge-stofgehalte reactiemengsel: 39 gew.%). Na 4 uur bij 60°C werd de pH met HCl verlaagd tot 10. De carboxymethyl-substitutiegraad werd bepaald aan het ruwe product uit het verschil tussen de hoeveelheid toegevoegd MCA en de hoeveelheid teruggevonden MCA, glycolzuur en oxydiazijnzuur (diglycolzuur). Resultaat 66,8 mmol carboxymethylproduct:

25 $DS_{\text{CH}_2\text{COOH}} = 0,32$. $DS_{\text{totaal}} = 0,98$.

De carboxymethylering werd herhaald, maar dan met 35,8 g (= 0,31 mol) en 58,4 g (= 0,50 mol) NaMCA (droge-stofgehalte mengsel resp. 53 gew.% en 67 gew.%). De verkregen $DS_{\text{CH}_2\text{COOH}}$ bedraagt resp. 0,79 en 1,14.

30 Het gecarboxymethyleerde DCI werd op dezelfde wijze gezuiverd als DCI (concentratie in water: 15% m/v). Opbrengst 270,3 g; $DS_{\text{COOH}} = 0,98$. De overige carboxy-

1004738

methyleringen gaven opbrengsten van resp. 319,5 en 353,1 g. De fysische gegevens zijn vermeld in tabellen 1 en 2 (nrs 1, 2 en 3).

Tabel 1: Eigenschappen van geoxideerd en/of gecarboxymethyleerd standaard inuline

	DS			gew. % COOH	CBV (1)	CCDV (2)	KRV (3)
nr.	DCI- COOH	CMI- COOH	COOH totaal		mmol Ca/g (mmol Ca /g COOH)	mg CaCO ₃ /g (mg CaCO ₃ /g COOH)	D ₀ /D _i
	gecarboxymethyleerd DCI						
1	0,66	0,32	0,98	19,3	1,1 (5,7)	93 (481)	1,5
2	0,66	0,79	1,45	23,5	1,4 (6,0)	118 (501)	3,3
3	0,66	1,14	1,80	26,4	1,5 (5,7)	125 (473)	2,9
	geoxideerd CMI						
11	0,64	0,30	0,94	16,6	0,6 (3,6)	67 (403)	1,2
12	0,64	0,83	1,47	23,0	0,9 (3,9)	96 (418)	1,4
13	0,64	1,14	1,78	25,8	1,3 (5,0)	91 (352)	1,8
	mengsel DCI + CMI						
21	0,62	0,38	1,00	21,8	0,6 (2,8)	60 (275)	1,3
22	0,48	0,95	1,43	28,1	1,0 (3,6)	69 (245)	2,5
23	0,51	1,13	1,64	27,4	1,1 (4,0)	81 (296)	2,5
	DCI						
31	0,66	–	0,66	21,0	0,8 (3,8)	88 (418)	1,2
32	1,14	–	1,14	25,1	1,1 (4,4)	114 (455)	< 1
33	1,72	–	1,72	34,1	1,5 (4,4)	130 (382)	1,3
	CMI						
41	–	1,14	1,14	20,7	0,6 (2,0)	25 (121)	2,0
42	–	1,53	1,53	25,6	0,8 (3,1)	44 (172)	2,9
43	–	2,00	2,00	27,0	1,3 (4,8)	56 (208)	2,9

(1) Calcium Bindend Vermogen in mmol Ca per g product (en per g carboxyl)

(2) CalciumCarbonaat Dispergerend Vermogen in mg CaCO₃ per g product (en per g carboxyl)

(3) Kristalgroei Remmend Vermogen: verhouding tussen deeltjesgrootte CaCO₃ blanco en deeltjesgrootte bij 10 ppm product.

1004738

Tabel 2: Eigenschappen van gecarboxymethyleerd geoxideerd inuline

nr.	DS gecarboxymethyleerd DCI			gew. % COOH	CBV	CCDV	KRV
	DCI- COOH	CMI- COOH	COOH totaal		mmol Ca/g (mmol Ca /g COOH)	mg CaCO ₃ /g (mg CaCO ₃ /g COOH)	D ₀ /D _i
	standaard inuline (gem. DP = 10)						
1	0,66	0,32	0,98	19,3	1,1 (5,7)	93 (481)	1,5
2	0,66	0,79	1,45	23,5	1,4 (6,0)	118 (501)	3,3
3	0,66	1,14	1,80	26,4	1,5 (5,7)	125 (473)	2,9
	neerslag koelkristallisatie (gem. DP = 30)						
101	0,60	0,48	1,08	21,2	1,1 (5,2)	94 (110)	0,9
102	0,60	0,97	1,57	25,6	1,3 (5,1)	106 (414)	1,4
103	0,60	1,20	1,80	26,2	1,5 (5,7)	119 (454)	1,8
	filtraat koelkrist. + nanofiltr. (gem. DP = 10)						
201	0,62	0,43	1,05	20,9	0,8 (3,8)	81 (388)	1,7
202	0,62	1,04	1,66	26,4	1,2 (4,5)	88 (333)	2,5
203	0,62	1,28	1,90	28,5	1,3 (4,6)	99 (347)	2,5

Tabel 3: Samenstelling verschillende typen inuline

samenstelling (%)	standaard inuline	neerslag koelkrist.	filtraat koelkrist. na nanofiltratie
glucose	0,5	0,05	0,2
fructose	2,3	0,1	1,0
disachariden	4,3	0,05	1,6
trisachariden	2,8	0,05	5,7 (DP 3-4)
tetrasachariden	3,5	0,05	
pentasachariden	6,1	0,2	91,2 (DP ≥ 5)
DP > 5	76,1	99,5	
gemiddelde DP	10	30	10

1004738

C nclusies

1. Fructaan-polycarbonzuur of zout daarvan, waarin per 3 hydroxymethyl(een)-groepen van het fructaan er ten minste 0,05 in een carboxylgroep is omgezet en per 3 hydroxylgroepen er ten minste 0,1 in een carboxymethoxygroep is omgezet.
- 5 2. Fructaan-polycarbonzuur of zout daarvan, waarin per 3 hydroxymethyl(een)-groepen van het fructaan er 0,2-2,0 in een carboxylgroep zijn omgezet en per 3 hydroxylgroepen er 0,3-2,0 in een carboxymethoxygroep is omgezet.
3. Fructaan-polycarbonzuur volgens conclusie 1 of 2, waarbij in carboxylgroepen omgezette hydroxymethyl(een)groepen en in carboxymethoxygroepen omgezette
10 hydroxylgroepen zich in hetzelfde molecuul bevinden.
4. Fructaan-polycarbonzuur volgens een der conclusies 1-3, waarbij de totale substitutiegraad (DS) aan carboxylgroepen 0,15-3,0 bedraagt.
5. Fructaan-polycarbonzuur volgens een der conclusies 1-4, waarbij het fructaan inuline is.
- 15 6. Werkwijze ter bereiding van een fructaan-polycarbonzuur, waarbij men een fructaan oxideert en het oxidatieproduct vervolgens carboxymethyleert.
7. Werkwijze ter bereiding van een fructaan-polycarbonzuur, waarbij men een fructaan carboxymethyleert en het reactieproduct vervolgens oxideert.
8. Werkwijze volgens conclusie 7, waarbij men de carboxymethylering uitvoert
20 tot een substitutiegraad van 0,1-2,0.
9. Werkwijze volgens een der conclusies 6-8, waarbij men de oxidatie uitvoert met een hypohalogeniet.
10. Werkwijze volgens conclusie 9, waarbij men de oxidatie uitvoert in aanwezigheid van een di-tert-alkyl-nitroxyl.
- 25 11. Werkwijze volgens een der conclusies 6-10, waarbij men voorafgaande aan de oxidatie en carboxymethylering het fructaan reduceert.

1 0 0 4 7 3 8

12. Kristalgroei remmend, calcium bindend en/of dispergerend middel dat een fructaan-polycarbonzuur volgens een der conclusies 1-5 bevat.
13. Toepassing van een fructaan-polycarbonzuur volgens een der conclusies 1-5 in waterbehandelingsmiddelen, reinigingsmiddelen, textielbehandelingsmiddelen, bij de papierfabricage, in lijmen en bij de verwijdering van zware metalen.
- 5

1004738

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
RAPPORT BETREFFENDE
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE		Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde N.O. 40960 EH	
Nederlandse aanvraag nr. 1004738		Indieningsdatum 10 december 1996	
		Ingeroepen voorrangdatum	
Aanvrager (Naam) COOPERATIE COSUN U.A.			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type --		Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 28728 NL	
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)			
Volgens de Internationale classificatie (IPC) Int. Cl.⁶: C 08 B 37/18			
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK			
Onderzochte minimum documentatie			
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen		
Int. Cl.⁶	C 08 B		
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen			
III. <input type="checkbox"/> GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)			
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)			

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1004738

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 C08B37/18

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 6 C08B

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	ZUCKER INDUSTRIE, deel 120, nr. 9, September 1995, DE, bladzijden 799-803, XP002037421 D.L. VERRAEST ET AL.: "Oxidation and carboxymethylation of sucrose and inulin" zie het gehele document -----	1-13

☐ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☐ Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

- "A" document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
- "E" eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
- "L" document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publicatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
- "O" document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tooninstelling of een ander middel
- "P" document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

- "T" later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt
- "X" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten
- "Y" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt
- "A" document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

12 Augustus 1997

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Mazet, J-F